

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 10-152323

(43)Date of publication of application : 09.06.1998

(51)Int.Cl.

C01G 23/053

C01G 23/04

C30B 29/16

C30B 29/66

(21)Application number : 09-255578

(71)Applicant : CHUBU ELECTRIC POWER CO INC

(22)Date of filing : 19.09.1997

(72)Inventor : KASUGA TOMOKO  
HIRAMATSU MASAYOSHI

(30)Priority

Priority number : 08259182 Priority date : 30.09.1996 Priority country : JP

**(54) CRYSTAL TITANIA AND ITS PRODUCTION**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a crystal titania that has an increased specific surface area and improved activity per unit volume when used for UV absorbers, shielding materials, absorbents and optically active catalysts, and is also useful for carriers of metal catalysts, and functional and magnetic materials by treating crystal titania with an alkali to make nanotubes of the crystal form of titania.

**SOLUTION:** This titanium of 5 to 100-nm dia nanotubes is produced by forming a sol of titanium dioxide by a gas-phase process that hydrolyzes titanium ores, such as anatase, rutile and brookite, under heating, and calcines the obtained hydrated titanium dioxide at 800-850° C, or a liquid-phase process that makes Till. contact with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>, or a sol-gel process using a titanium alkoxide, such as Ti(OR)<sub>4</sub>, adding a catalyst to the sol so as to gel, calcining the gel to obtain titania powder of 2-100nm in particle size, immersing the titania powder in an aqueous 13-65wt.% sodium hydroxide solution at 18-160° C for 1-50h in a closed vessel for alkali treatment of the titania powder to obtain titania of the nanotube form of 5-80nm diameter as shown by the model diagram, and then subjecting the titania to heat treatment where necessary.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-152323

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 G 23/053		C 0 1 G 23/053	
23/04		23/04	Z
C 3 0 B 29/16		C 3 0 B 29/16	
29/66		29/66	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)			

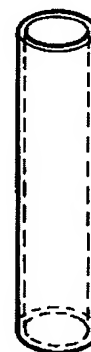
(21) 出願番号	特願平9-255578	(71) 出願人	000213297 中部電力株式会社 愛知県名古屋市中区東新町1番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 9月19日	(72) 発明者	春日 智子 愛知県名古屋市中区大高町字北関山20番地の1 中部電力株式会社技術開発本部電気利用技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平8-259182	(72) 発明者	平松 正義 愛知県名古屋市中区大高町字北関山20番地の1 中部電力株式会社技術開発本部電気利用技術研究所内
(32) 優先日	平8(1996) 9月30日	(74) 代理人	弁理士 飯田 昭夫 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 結晶チタニア及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来のものに比して比表面積の格段の増大が期待できる新規な結晶形状を有する結晶チタニアを提供すること。

【解決手段】 紫外線吸収剤、吸着剤、触媒等の用途に好適な結晶チタニア。結晶の形状がナノチューブ体である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶形状がナノチューブ体であることを特徴とする結晶チタニア。

【請求項2】 前記ナノチューブ体の直径が5～80nmであることを特徴とする請求項1記載の結晶チタニア。

【請求項3】 結晶系がアナターゼ型であることを特徴とする請求項1または2記載の結晶チタニア。

【請求項4】 結晶形状がナノチューブ体である結晶チタニアを製造する方法であって、結晶チタニアをアルカリ処理して製造することを特徴とする結晶チタニアの製造方法。

【請求項5】 前記アルカリ処理を、水酸化ナトリウム濃度13～65外掛けwt%で温度18～160℃の条件下で行うことを特徴とする請求項4記載の結晶チタニアの製造方法。

【請求項6】 前記アルカリ処理を、水酸化ナトリウム濃度18～55外掛けwt%で温度18～120℃の条件下で行うことを特徴とする請求項5記載の結晶チタニアの製造方法。

【請求項7】 前記アルカリ処理を、水酸化ナトリウム濃度30～50外掛けwt%で温度50～120℃の条件下で行うことを特徴とする請求項6記載の結晶チタニアの製造方法。

【請求項8】 前記アルカリ処理を密閉容器内の加圧下で行うことを特徴とする請求項4記載の結晶チタニアの製造方法。

【請求項9】 前記アルカリ処理における水洗後、更に、中和処理を行うことを特徴とする請求項4記載の結晶チタニアの製造方法。

【請求項10】 前記アルカリ処理後、更に、200～1200℃×10～400分の条件で加熱処理することを特徴とする請求項4記載の結晶チタニアの製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な形状を有する結晶チタニア及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【発明の背景技術】チタニア( $\text{TiO}_2$ )は、優れた紫外線吸収性、吸着性等の作用特性を有する。このため、それらを利用して、①日焼け止め材・塗料・フィルム等における紫外線吸収剤・遮蔽剤、及び、②吸収・吸着・脱臭剤、等の材料として多用されている。

【0003】さらに、昨今では、チタニアの優れた光触媒活性が注目されている。チタニアの有する優れた酸化力ないし還元力を利用して、炭酸ガスや窒素酸化物を分解して環境浄化に利用されたりしている。

【0004】そして、結晶チタニアの上記の各種用途における、上記チタニアの作用特性、特に光触媒活性の向上が要求されつつある。

【0005】チタニアの作用特性を向上させるための従来技術の一つとして「チタニアに $\text{SiO}_2$ をドーブすると、比表面積を大きくすることができる」技術がある。

【0006】そして、本発明者らは、光触媒活性を向上させるために、ゾルーゲル法により得られた比表面積の大きな $\text{SiO}_2$ をドーブした $\text{TiO}_2$ 粉末の触媒活性の向上に向けての $\text{NaOH}$ 水溶液による化学処理の試みを行った。そして、それらの内容について、本発明者らは下記文献等により発表している。

【0007】①「光がかかわる触媒化学シンポジウム講演要旨集、1996年6月6日、理化学研究所／触媒学会主催」p24～25、及び

②「日本セラミックス協会1996年年会講演予稿集、1996年4月2日～4日」p170参照。

## 【0008】

【発明の要約】本発明者らは、結晶チタニアの作用特性である触媒作用の向上を目標として、更に研究開発をする過程で、結晶チタニアをアルカリ処理した場合、一定の条件を満たせば、従来に知られていなかったナノチューブ体の結晶が生成することを発見し、本発明に想到した。

【0009】これまで結晶チタニアの結晶形状としては、アナターゼ型、ルチル型を問わず、本発明者らが知る限りにおいては、球状ないし針状しか存在しないとされていた。

【0010】本願発明は、新規の結晶形状であるナノチューブ体の結晶形状の結晶チタニアを提供するものである。そのナノチューブ体の直径は製造条件等により異なるが大部分において5～80nmの範囲にある。また、その結晶系は、得やすいものとしてアナターゼ型がある。

【0011】このナノチューブ体は、結晶チタニアをアルカリ処理することにより製造される。その収率を上げるため、前記アルカリ処理を水酸化ナトリウム濃度13～65外掛けwt%で温度18～160℃の条件下で行うことができる。

【0012】ナノチューブ体の場合、中空結晶であるため、針状体等の中実結晶に比して、比表面積が増大し、同一占有体積中の比表面積は格段に増大する。このため、結晶チタニアの作用特性は著しく向上することが期待される。また、チューブ体であることの特徴を活かしたフィルター等の新規な用途が期待される。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

A. 本発明の結晶チタニアは、その形状が、図1のモデル図に示すようなナノチューブ体である。

【0014】このナノチューブ体の直径は、製造条件等により異なるが、約5～80nmである。長さも、製造条件等により異なるが、通常、50～150nmである。なお、肉厚は、通常2～10nmである。

【0015】そして、このナノチューブ体の結晶系は、後述の表1・2に記載の如く、アナターゼ型が得易い。

【0016】B. 以下、本発明の結晶チタニアの製造方法の説明をする。以下の説明で、アルカリ濃度を示す「wt%」は、外掛け百分率 (outer percent) を意味する。

【0017】本発明の結晶形状がナノチューブ体である結晶チタニアは、チタニア粉末をアルカリ処理して製造する。

【0018】(1) チタニア粉末の調製：ここで、使用するチタニア粉末 (結晶チタニア) は、アナターゼ型、ルチル型を問わず、通常、粒径 $2\sim 100\text{ nm}$ 、望ましくは、粒径 $2\sim 30\text{ nm}$ のものを使用する。

【0019】具体的には、鋭錐石 (アナターゼ)、金紅石 (ルチル)、板チタン石 (ブルッカイト) 等のチタン鉱石から下記公知の液相法により調製したものや、下記公知の気相法で合成したものを挙げることができる。また、公知のゾル・ゲル法で合成したものでもよい。

【0020】ここで、「気相法」とは、チタン鉱石を、硫酸等の強酸で、加熱加水分解して得られる含水酸化チタンを $800\sim 850^{\circ}\text{C}$ で焼成してチタニアを製造する方法のことである。

【0021】「液相法」とは、 $\text{TiCl}_4$ に $\text{O}_2$ 及び $\text{H}_2$ を接触させて、チタニアを製造する方法のことである。

【0022】「ゾル・ゲル法」とは、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 等を含むチタンアルコキシドをアルコール水溶液中で加水分解させてゾルを生成させ、さらに、該ゾルに加水分解触媒を加えて、放置してゲル化させ、該ゲル化物を焼成してチタニアを製造する方法である。

【0023】(2) アルカリ処理：アルカリ処理は、通常、水酸化ナトリウム濃度 $13\sim 65\text{ wt\%}$ で温度 $18\sim 160^{\circ}\text{C}$ の条件下で、 $1\sim 50$ 時間、チタニア粉末を浸漬して行う。望ましくは、水酸化ナトリウム濃度 $18\sim 55\text{ wt\%}$ で温度 $18\sim 120^{\circ}\text{C}$ の条件下で、更に望ましくは、水酸化ナトリウム濃度 $30\sim 50\text{ wt\%}$ で温度 $50\sim 120^{\circ}\text{C}$ の条件下で、 $2\sim 20$ 時間行う。このとき、アルカリ濃度が高ければ、温度が低くてもよく (試料No. 1-9、2-4 参照)、温度が高ければ、アルカリ濃度は相対的に低くてもよい (試料No. 1-8、2-3参照)。

【0024】水酸化ナトリウムの濃度が $13\text{ wt\%}$ 未満では、チューブを形成するのに反応時間が長くなりすぎ、工業的見地から効率的ではない。また、 $65\text{ wt\%}$ を越えるとチューブ状のものが生成されにくくなる。 $18^{\circ}\text{C}$ 以下の温度ではチューブ生成のための反応時間が長くなり、 $160^{\circ}\text{C}$ を越えるとチューブ状のものが生成されにくくなる。

【0025】後述の実施例で示す如く、上記以外の範囲では、ナノチューブ体の結晶集合体を製造し難い。この際、アルカリ処理は、開放容器内で、即ち、常圧 (大気

圧) 下の条件でも良いが、密閉容器内で行うことが望ましい。密閉容器内では水の蒸発が抑制されてアルカリ濃度が安定化する。また、密閉容器内で $100^{\circ}\text{C}$ 以上に昇温させた場合、加圧の条件となり、開放容器内で行う場合に比して、小さな直径のナノチューブ体を得易い。なお、密閉容器内で、計算上 $1.5\text{ atm}$ の加圧下でアルカリ処理を行った場合、 $5\sim 10\text{ nm}$ の小さな直径のものが得られている。

【0026】また、各アルカリ処理には、後段工程として水洗工程が含まれる。さらには、アルカリ処理後、希塩酸等の無機酸で中和処理しておくことが望ましい。

【0027】(3) 加熱処理：上記のようにして調製したナノチューブ体のチタニアは、必要により、さらに、 $200\sim 1200^{\circ}\text{C}\times 10\sim 400$ 分、望ましくは、 $300\sim 800^{\circ}\text{C}\times 60\sim 160$ 分の温度で加熱処理を行ってもよい。この加熱処理により、 $\text{TiO}_2$ の結晶性が向上して、触媒活性が向上することが期待できる。この加熱処理により、ナノチューブ体は崩壊しない。また、粉碎機にかけても崩壊しない。

【0028】(4) 用途：上記のようにして調製した本発明のナノチューブ体のチタニアは、結晶形状が球状や針状のものに比して、比表面積が格段に大きい。

【0029】このため、紫外線吸収剤・遮蔽剤、吸着剤や光活性触媒等に使用した場合、比表面積の増大が期待でき、従来に比して、それらの作用の向上が、特に単位体積当たりの大幅な作用の向上として期待できる。

【0030】なお、触媒として使用する場合には、通常、白金、ニッケル、銀等の金属を担持して使用することができる。

【0031】また、チューブ体である特徴を利用して、①フィルター、②有機・無機・金属材料等を挿入して新たな機能性を有する材料、③磁性材料を挿入して新たな磁性特性を有する磁性材料、等の用途も期待できるものである。

<実施例>以下、本発明の効果を確認するために行った実施例について説明をする。

【0032】(1) 原料結晶チタニアの調製：組成が $x\text{ TiO}_2 \cdot (1-x)\text{ SiO}_2$  ( $x=1$ または $0.8$ )となるように、市販のテトライソプロトキシチタン及びテトラエトキシシランをエタノール水溶液中に溶解させて加水分解により生じたゾルに、希塩酸を加水分解触媒として添加し放置してゲル化させた。

【0033】各ゲル化物を電気炉により $600^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$ の条件で焼成後、該焼成体をめのう乳鉢で粉碎して微粉末とした。

【0034】このゾル・ゲル法によって、下記①、②の2種類の原料結晶チタニアを調製した。

【0035】① $\text{TiO}_2$  …平均粒径：約 $15\text{ nm}$ 、比表面積： $50\text{ m}^2/\text{g}$

② $0.8\text{ TiO}_2 \cdot 0.2\text{ SiO}_2$  …平均粒径：約 $6\text{ nm}$

m、比表面積：100m<sup>2</sup>/g

また、下記③の市販品の結晶チタニアAを原料結晶として使用した。

【0036】③市販品結晶チタニアA

イルナイト鉱を、硫酸と反応させて気相法により製造したアナターゼ型の結晶チタニアTiO<sub>2</sub>（平均粒径：約20nm、比表面積：50m<sup>2</sup>/g）

(2) アルカリ処理条件

各チタニア粉末を使用して、表1・2に示す条件でアルカリ処理（還流処理した試料No. 1-12、2-7 以外は密閉容器内で処理）をした。各アルカリ処理したものについて、0.1Nの塩酸水溶液中で中和処理を行った。

【0037】各試料粉末をエタノール水溶液中に分散させた分散液を、ピペットで試料台の上に一滴たらし、透過形電子顕微鏡で観察して各結晶チタニアの形状を判定した。

【0038】それらの結果を表1・2に示すが、アルカリ濃度が低過ぎても高過ぎてもナノチューブ形状の結晶チタニアが得られないことが分かる。

【0039】なお、表1・2における評価「X」は、本発明の範囲に含まれない例を、「△」は、本発明の範囲

に含まれるものの内、チューブ体の生成が不十分な例を、「○」「◎」は、チューブ体が良好に生成する例を、夫々示す。そして、当該「○」「◎」は、比表面積を基準にして行った評価である。このため比表面積以外の特性が要求されるような場合は、必ずしも当該評価は当てはまらない場合がある。

【0040】表1・2において、各用語の意味は下記の通りである。

【0041】「%」：外掛け重量百分率

「チューブ／粒状」：チューブ体の中に粒状物が混在している。

【0042】「粒状／チューブ」：粒状物の中にチューブ体が混在している。

【0043】なお、表1における結晶チタニアは、アルカリ処理によりSiO<sub>2</sub>成分がx=約0.01に減少していた。表2のとおり原料結晶チタニアがTiO<sub>2</sub>100%でも、ナノチューブ体のチタニア結晶が得られることから、チタニアナノチューブの析出はSiO<sub>2</sub>の添加の有無に関係ないことが分かった。

【0044】

【表1】

組成：0.8TiO<sub>2</sub>・0.2SiO<sub>2</sub>

試料No.	アルカリ処理条件	析出結晶系および形状	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	評価
1-1	2.5%×100℃×60h	アナターゼ 粒 状	230	X
1-2	5.0%×100℃×60h	〃 〃	230	X
1-3	10%×100℃×20h	〃 〃	230	X
1-4	15%×60℃×20h	〃 チューブ／粒状	250	△
1-5	15%×150℃×5h	〃 〃	250	△
1-6	20%×20℃×20h	〃 〃	250	△
1-7	20%×60℃×20h	〃 〃	250	△
1-8	20%×110℃×20h	〃 チューブ	300	○
1-9	40%×20℃×20h	〃 〃	320	○
1-10	40%×60℃×20h	〃 〃	340	◎
1-11	40%×110℃×20h	〃 〃	420	◎
1-12	40%×110℃×10h（還流）	〃 〃	480	◎
1-13	60%×60℃×20h	〃 粒状／チューブ	400	△
1-14	60%×60℃×40h	〃 〃	400	△
1-15	68%×60℃×2h	— 粒 状	320	X
1-16	68%×60℃×30h	— 〃	350	X
1-17	68%×110℃×20h	— 〃	400	X

X：比較例      △：実施例（可）  
○：実施例（良）      ◎：実施例（優）

【0045】

【表2】

組成:  $\text{TiO}_2$ 

試料No.	アルカリ処理条件	析出結晶系および形状		比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	評価
2-1	20% × 20℃ × 20h	アナターゼ	チューブ/粒状	200	△
2-2	20% × 60℃ × 20h	〃	〃	200	△
2-3	20% × 110℃ × 20h	〃	チューブ	300	○
2-4	40% × 20℃ × 20h	〃	〃	200	○
2-5	40% × 60℃ × 2h	〃	〃	400	◎
2-6	40% × 110℃ × 20h	〃	〃	420	◎
2-7	40% × 110℃ × 20h (還流)	〃	〃	500	◎
2-8	60% × 60℃ × 20h	〃	粒状/チューブ	400	△
2-9	60% × 60℃ × 40h	〃	〃	400	△
2-10	68% × 60℃ × 10h	—	粒状	300	X
2-11	68% × 60℃ × 20h	—	〃	350	X
2-12	68% × 110℃ × 20h	—	〃	400	X
2-13	40% × 110℃ × 20h ※	アナターゼ	チューブ	300	○

※: 市販品A

X: 比較例      △: 実施例 (可)

○: 実施例 (良)    ◎: 実施例 (優)

【図面の簡単な説明】

【図2】 実施例 (表1 試料No. 1-11: 40% × 110℃ × 20h) における透過型電子顕微鏡写真

【図1】 本発明の結晶チタニアの形状を示すモデル図

【図1】



【図2】

